第 27 卷 第 6 期
2015 年 11 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6
Nov. 2015

Cr合金化对HRB400钢筋腐蚀行为的研究

刘 明[1] 程学群[1] 李晓刚[1,2] 刘广华[1] 庞靖宇[1] 朱言晨[1]

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘要: 应用动电位极化、电化学阻抗谱、周浸腐蚀实验的方法研究了HRB400普通碳钢钢筋和两种Cr合金化的低合金钢筋在2%NaCl溶液中的腐蚀行为。结果表明:相比HRB400钢筋,Cr合金化的钢筋的开路电位明显正移,Cr加入提高了钢的热力学稳定性;随着Cr含量的增加,钢筋的自腐蚀电流密度减小,极化电阻增大,Cr合金化的钢筋具有相对较小的电化学腐蚀速率;周浸加速腐蚀72 h后,HRB400钢筋以均匀腐蚀为主,Cr合金化的钢筋以局部腐蚀为主,添加Cr可以显著降低HRB400钢筋的均匀腐蚀速率。

关键词: Cr合金化 开路电位 极化曲线 电化学阻抗谱 腐蚀速率

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0559-06

Corrosion Behavior of Cr Modified HRB400 Steel Rebar in 2%NaCl Solution

LIU Ming[1], CHENG Xuequn[1], LI Xiaogang[1,2], LIU Guanghua[1], PANG Jingyu[1], ZHU Yanchen[1]

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

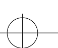
Abstract: Corrosion behavior of the Cr modified HRB400 carbon steel rebar in 2%NaCl solution was investigated by means of dry/wet cyclic corrosion test, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Results show that the open circuit potential moved to higher value in positive direction; the corrosion current density decreased; the polarization resistance increased and the corrosion rate declined for the Cr modified steel in comparison to HRB400 steel. After dry/wet cyclic corrosion test for 72 h, the HRB400 steel exhibited an uniform corrosion morphology, however the Cr modified steel rebar exhibited features of local corrosion. Anyhow, the addition of Cr can significantly reduce the uniform corrosion rate of HRB400 steel rebar.

Key words: Cr alloying, open circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion rate

1 前言

目前,大量的钢筋混凝土结构应用于海洋环境,由于Cl^-侵蚀造成钢筋混凝土结构过早的失效的案例广泛存在,造成了严重的经济损失[1-3]。为了提高混凝土结构的耐久性,学者和工程师们做了大量的研究工作[4-8]。包括:采用缓蚀剂,在混凝土表面涂保护层,采用耐蚀钢筋,阴极保护等等。然而,混凝土是一种可渗透的孔隙网格结构材料,同时钢筋混凝土结构表面出现裂缝在所难免,因此在Cl^-富集的环境下,钢筋混凝土结构在服役期间,Cl^-侵入混凝

定稿日期: 2014-12-23
基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2014CB643300),国家科技基础条件平台建设项目资助
作者简介: 刘明,男,1987年生,博士生
通讯作者: 李晓刚,E-mail: lixiaogang99@263.net,研究方向为腐蚀与防护
DOI: 10.11903.1002.6495.2014.401



土是必然的。使用耐腐蚀钢筋是防止钢筋混凝土结构因钢筋腐蚀而过早破坏的最后一道屏障。发达国家已在一些腐蚀环境异常恶劣、重要的和设计使用年限长的新建桥梁使用了耐蚀钢筋，防腐效果显著。而在我国，使用耐蚀钢筋的混凝土结构还很少，耐蚀钢筋的研究和生产应用与国外有很大差距。在一些腐蚀极其严酷的环境下，不锈钢钢筋表现出了极好的耐蚀性。然而，不锈钢的价格相对较高，为一般碳钢价格的6~7倍，使用不锈钢钢筋会提高工程建设的成本，从而限制了的它的广泛应用。

在钢种添加一些合金元素可以提高钢的耐蚀性，根据腐蚀环境的不同添加的合金元素也有所差异。在大气腐蚀中，Cr，Cu和P可以提高钢抗大气腐蚀的能力[9-11]。在碳钢中添加Cr、Al等合金元素可以提高碳钢抗海水腐蚀的能力。研究结果[12]表明，MMFX钢筋具有优异的耐蚀性能，它的耐蚀性能约为普通钢筋的5倍。尽管MMFX钢筋具有很好的耐蚀性能，但它成本相比较还是较高。通常情况下，添加Cr可以提高钢的耐蚀性，在低碳的油井套管钢中添加3%~4%Cr可以提高其抗CO_2腐蚀的能力[13]。目前碳钢仍然是钢筋混凝土结构的主导钢筋，在海洋环境下，碳钢的耐蚀性能是非常有限的，在不大量增加成本的基础上，添加少量的Cr也许会提高普通碳钢钢筋在严酷海洋环境下的耐蚀性，然而对于这方面的研究还是相对较少的。

本文以HRB400碳钢钢筋作为对比钢，通过成分优化，真空熔炼获得了2种含Cr的低合金耐蚀钢筋。采用电化学测试、周浸腐蚀实验研究了碳钢钢筋和低合金钢筋的腐蚀性能差异。研究的结果对提高海洋环境下钢筋混凝土结构的耐久性具有一定的指导意义。

2 实验方法

基材取自南京钢铁集团公司生产的HRB400钢筋，该钢筋化学成分如表1所示。通过在HRB400钢筋中添加Cr在真空重熔得到两种新的抗腐蚀钢，分别称为1#钢和2#钢，其中1#钢中添加1.5%Cr，2#钢中添加3%的Cr，通过光谱仪分析了合金化后的钢的化学组成，具体成分如表1所示，可见没有明显的Cr的损失，满足设计时的成分要求。分别从3种材料中切取10.5 mm×10.5 mm×2.5 mm片状试样，作为电化学测试样。试样打磨后工作面的尺寸为10 mm×10 mm，工作面的面积为1 cm^2，其余非工作面部分用环氧树脂密封与腐蚀介质绝缘。腐蚀溶液为2%NaCl溶液，采用蒸馏水和分析纯化学试剂配制而成。

电化学极化和电化学阻抗谱测试在PARSTAT 2273电化学测试系统上进行，电解池为1 L的玻璃电解池。电化学测量采用三电极体系，研究电极分别为HRB400钢、1#钢和2#钢试样，辅助电极为铂电极，参比电极选用饱和甘汞电极 (SCE)。实验前将研究电极即试样采用150~800号水砂纸逐级打磨。先测开路电位，测试时间为30 min。极化曲线测试采用动电位扫描的方法，动电位极化曲线的扫描范围从阴极 (*vs* OCP)~250 mV扫描到阳极方向，扫描速率为0.5 mV/s，当阳极电流密度为1 mA/cm^2时停止扫描。电化学阻抗谱测试的频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，阻抗测量信号幅值为10 mV正弦波。测定结果利用ZsimpWin软件进行解析。实验的环境温度为室温约为25 ℃。

加速腐蚀实验采用YB/T4367《钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法》标准进行。钢筋在Cl^-环境中采用周浸的腐蚀实验方法，实验采用50 mm×25 mm×3~4 mm的挂片试样，每组平行样为3个，将加工好的试样用150~800号水砂纸逐级打磨，测量尺寸并称重。实验溶液为 (2.0±0.05)%NaCl溶液，pH值为6.5~7.5，溶液温度为45 ℃，每一循环周期60 min，其中浸润时间12 min，烘烤后试样表面最高温度70 ℃，腐蚀时间为72 h，采用失重法计算均匀腐蚀速率。采用D/max-rA转靶多晶体X射线衍射仪 (XRD) 分析锈蚀产物。

在控电位的电化学极化过程中，研究电极极化电位和极化电流密度的关系符合电极动力学方程[15]：

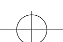
$$I = I_{corr}\{\exp[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a}] - \exp[\frac{2.303(E_{corr} - E)}{b_c}]\} \tag{1}$$

表1 HRB400钢和1#和2#钢的化学组成

Table1 Chemical compositions of HRB400 steel and the modified steels

(mass fraction / %)

Steel	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	V	Ti	Fe
HRB400	0.20	1.57	0.024	0.017	0.57	0.04	0.08	0.02	0.054	0.002	Bal.
1#	0.20	1.57	0.024	0.017	0.57	0.04	1.53	0.02	0.054	0.002	Bal.
2#	0.19	1.57	0.024	0.017	0.56	0.04	3.02	0.02	0.054	0.002	Bal.



式中，I和E为极化时的净电流密度和对应的极化电位，I_{corr}和E_{corr}为腐蚀体系的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位，b_a为阳极Tafel常数，b_c为阴极Tafel常数。

在弱极化区，η=|E-E_{corr}|50 mV，根据电极动力学方程式(1)，采用迭代拟合方法编制一个计算机解析程序，可求出b_a, b_c和I_{corr}，然后计算出极化电阻R_p和腐蚀速率v。

3结果与讨论

3.1 开路电位

图1为3种钢试样在2%NaCl溶液中的开路电位E_{op}随测试时间的变化关系图。从图中可以看出，在2%NaCl溶液中，3种钢筋试样开路电位在开始的0~400 s的范围内均出现了一个快速负移的过程，然后移动幅度减小，逐渐趋于稳定。这是由于试样在大气中预腐蚀的氧化膜受溶液中腐蚀性阴离子的作用发生溶解所致[16]。取1800 s时的开路电位值作为钢试样的开路电位，HRB400钢、1#钢和2#钢在2%NaCl溶液中的E_{op}分别为−0.624、−0.589和−0.555 V，可见，随着Cr含量的增加，钢的开路电位E_{op}明显正移。

钢筋的开路电位除与金属本身有关外，还与腐蚀溶液成分、浓度、温度、搅拌情况和金属的表面状态有关[17]。在实际的腐蚀条件下，测量开路电位具有重要的意义，它可以相对表征金属电化学腐蚀的热力学趋势，开路电位正移，表明钢的腐蚀倾向性减小。可见，Cr合金化的钢在2%NaCl溶液中腐蚀的热力学趋势减小。

3.2 极化曲线

图2为钢试样在2%NaCl溶液中的动电位极化曲线。可以看出，3种钢的极化曲线均表现为活化极化，没有钝化现象的出现。相比HRB400钢，1#钢和2#钢的极化曲线向左上方移动。3种钢的阴极极化曲线较为重合，在强极化区，即塔菲尔区的阳极极化曲线变化不大，阳极极化曲线均较平坦，说明钢的腐蚀机理没有发生改变。当电化学极化的净电流密度为零时，对应的极化电位为自腐蚀电位E_{corr}，1#钢和2#钢的自腐蚀电位E_{corr}较HRB400钢试样的明显正移，这和开路电位测量的结果是一致的。

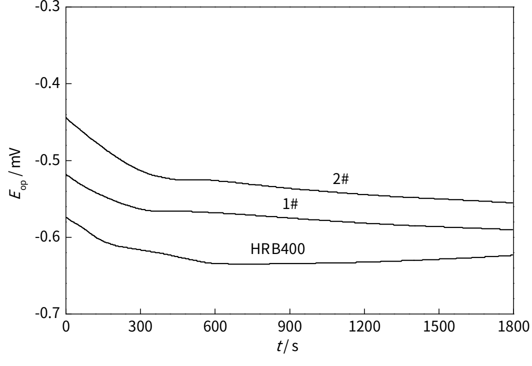


图1 钢开路电位随时间的变化关系

Fig.1 Open circuit potentials of alloy steel samples *vs* test time

根据电极动力学方程(1)式，采用迭代拟合方法对不同钢试样的极化曲线进行了解析，解析的结果列于表2中，其中也给出计算的腐蚀速率。由表2结果可见，HRB400钢、1#钢和2#钢的b_a在30~43 mV/dec之间，变化量为13 mV，b_a变化较大；b_c在64 ~70 mV/dec之间，变化量为6 mV，b_c变化不大。解析的电化学腐蚀速率HRB400钢具有最大值，2#钢具有最小值，仅为HRB400钢的42%。

材质在电解质溶液中的阳极反应为一步反应机理：$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$。在25 ℃时阳极Tafel斜率的理论值为$b_a$=2$RT$/2$F$=59 mV/dec ($R$、$T$和$F$分别为气体常数、实验的绝对温度和法拉第常数)。对于在2%NaCl溶液中，而实际测量钢的b_a值均小于理论59 mV/dec。如果阳极反应的机制不变，则电化学测量b_a值的降低可能是由浓差极化引起的[18]。

3.3 电化学阻抗谱

图3为钢筋在2%NaCl溶液中的电化学阻抗谱Nyquist图和Bode图。可以看出钢筋的Nyquist图表现为容抗特征，随着Cr含量的增加，容抗弧的半径增大。从Bode图中可以看出，在所测试的频率范围内，相位角呈现一个宽大的峰，2#钢的峰最宽。在低频下，阻抗模值反映电极的极化阻抗。随Cr含量的升高，钢筋的极化阻抗逐渐增大，表明钢的耐蚀性

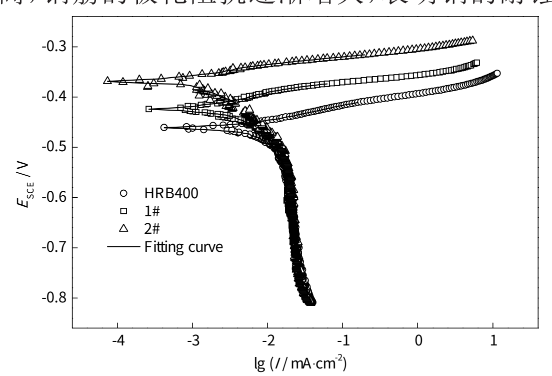


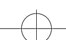
图2 钢在2%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of steel samples in 2%NaCl solution

表2 钢在2%NaCl溶液中拟合的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of steel samples in 2% NaCl solution

Sample	E_{corr} mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	b_a mV·dec^{-1}	b_c mV·dec^{-1}	R_p Ω·cm^2	V Mm·a^{-1}
HRB400	−461	21.6	30	70	423	0.2534
1#	−430	12.5	39	65	847	0.1466
2#	−369	9.1	43	64	1234	0.1067



增强。

采用图4所示的等效电路来拟合图3中的电化学阻抗的相关参数，其中，R_s表示从参比电极到工作电极的溶液电阻，Q_f代表腐蚀产物双电层电容的常相位角元件，R_f是腐蚀产物电阻，Q_{dl}代表双电层电容的常相位角元件，R_{ct}是电荷传递电阻。表3为采用ZsimpWin软件拟合的电化学阻抗谱参数值。从表中拟合的结果可以看出，腐蚀产物电阻R_f以及电荷转移电阻R_{ct}均随Cr含量的增加而增大。

根据电化学阻抗谱的理论，常采用R_p=R_{ct}+R_f来计算钢的极化电阻[19,20]。根据表3的结果，1#钢和2#钢的极化电阻都大于HRB400钢的极化电阻，因而具有较小的自腐蚀电流密度值。这表明Cr可以提高HRB400钢筋在Cl^-环境下的耐蚀性。对比表2和表3拟合的结果，即通过阻抗谱分析的结果与上述极化曲线的拟合数据所得到的电化学腐蚀速率的结果具有一致性。

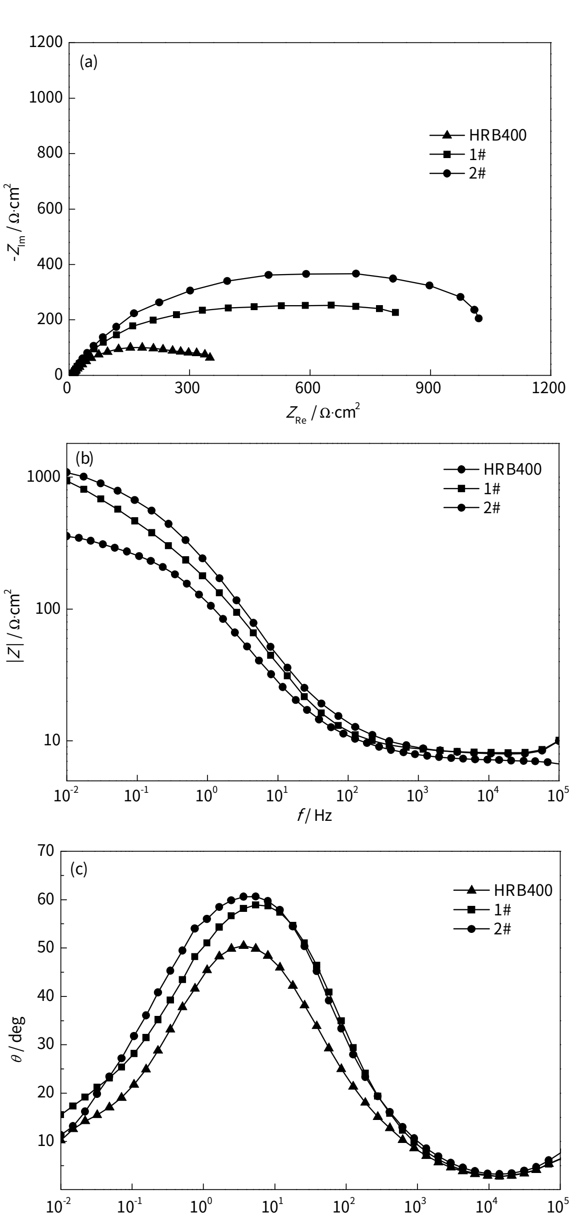


图3 合金钢在2%NaCl溶液中的电化学阻抗Nyquist图，频率与相位角图和频率模值图

Fig.3 EIS figures of alloy steel samples in 2%NaCl solution: (a) Nyquist, (b) phase angle *vs* frequency, (c) impedance magnitude *vs* frequency

3.4 周浸腐蚀实验

应用失重法计算了钢试样在含2%NaCl溶液中周浸加速腐蚀72 h后的腐蚀速率，实验结果见表4。可以看出，HRB400钢筋的平均腐蚀速率最大，1#钢次之，2#钢具有最小的均匀腐蚀速率，其相对腐蚀速度仅为HRB400碳钢钢筋的51%，可见Cr含量的增加可以降低钢筋的均匀腐蚀速率。图5为清除腐蚀产物后的试样表面宏观形貌，HRB400钢试样表面比较光滑，以均匀腐蚀为主，1#钢和2#钢试样的表面可见大面积的腐蚀坑，腐蚀坑相互连接成大面积的腐蚀区域。

图6为3种钢锈层的XRD图谱。可见，钢的锈层的主要成分为Fe_2O_3，Fe_3O_4，β-FeOOH和γ-FeOOH以及少量的α-FeOOH和非晶态化合物。从总体上看，含Cr钢和HRB400碳钢的锈蚀产物大体相同。锈蚀产物中含有大量的β-FeOOH，这和腐蚀溶液中含有大量的氯离子有关[20]。α-FeOOH被认为是具有保护性的锈蚀产物，然而，可能由于腐蚀时间较短的原因，未观察到大量的α-FeOOH，关于这方面还需要更进一步的研究。

3种钢筋表现出不同的耐蚀性能，分析其原因是和钢材的化学组成不同有关。从一些低合金耐蚀钢的研究结果来看，在低碳钢中添加Cr，Ni和Mo等合金元素可以提高钢的耐蚀性能[9-13,21]。结合电化学测试和浸泡实验的结果，均表明在HRB400普通碳钢钢筋中添加少量的Cr可以提高钢筋在Cl^-环境下的耐蚀性，因此，考虑到钢筋混凝土在海洋服役环境的严酷性，可以考虑使用耐蚀钢筋来提高混凝土结构的耐久性。

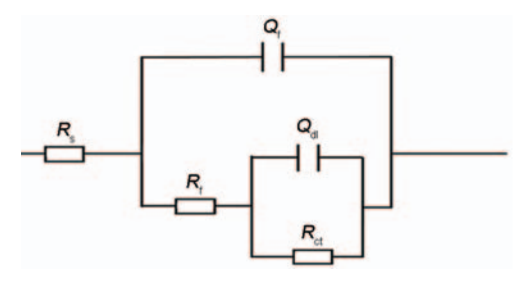


图4 电化学阻抗谱的等效电路图

Fig.4 EIS equivalent circuit of HRB400 steel rebar and Cr modified steel in 2%NaCl solution

表3 合金钢在模拟溶液中电化学阻抗谱拟合参数

Table 3 EIS parameter of alloy steel samples in simulated solution

Sample	R_s / Ω·cm^2	Q_f / uF·cm^{-2}	n	R_f / Ω·cm^2	Q_{dl} / uF·cm^{-2}	n	R_{ct} / Ω·cm^2	R_p / Ω·cm^2
HRB400	8.526	1084	0.78	128	3103	0.75	265	393
1#	8.493	1064	0.79	291	3278	0.79	694	985
2#	8.419	1064	0.75	412	1354	0.72	886	1298

表4 钢在2%NaCl溶液中周浸腐蚀72 h后的腐蚀速率

Table 4 Steel corrosion performance in 2%NaCl solution after dry/wet cycles test for 72 h

Steel	Immersion time h	Mass before test g	Corrosion mass loss g	Corrosion rate mm·a^{-1}	Average corrosion rate mm·a^{-1}
		26.5657	1.7918	10.0475	
HRB400	72	29.7753	1.8139	10.0249	10.0301
		30.4804	1.8127	10.0192	
		26.3908	1.1700	6.5442	
1#	72	26.5474	1.1738	6.5333	6.5250
		28.9154	1.1688	6.4976	
		28.7466	0.9766	5.1853	
2#	72	29.3972	0.9833	5.1951	5.1900
		29.5707	0.9799	5.1895	

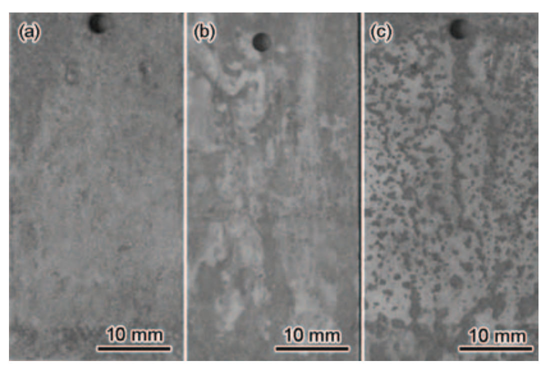


图5 在2%NaCl溶液中周浸腐蚀72 h后的腐蚀形貌图

Fig.5 Surface appearances of steel rebar in 2%NaCl solution after dry/wet cycles test for 72 h: (a) HRB400 steel, (b) 1# steel, (c) 2# steel

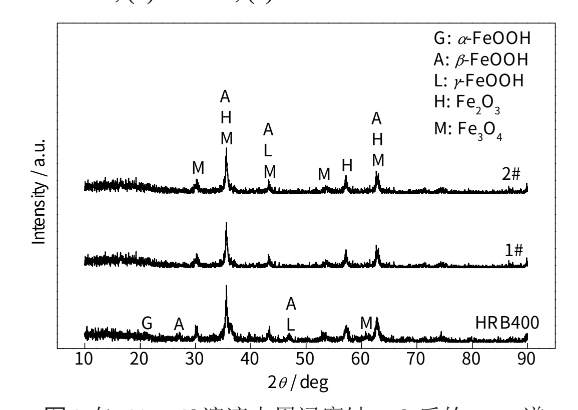


图6 在2%NaCl溶液中周浸腐蚀72 h后的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of steel rebar in 2%NaCl solution after dry/wet cycles test for 72 h

4 结论

(1) 在2%NaCl溶液中，相比HRB400碳钢钢筋，含Cr的耐蚀钢筋的开路电位正移，表现出较高的热力学稳定性。

(2) HRB400钢筋和Cr合金化的钢在2%NaCl溶液中的电化学阻抗谱都为具有两个时间常数的容抗弧，相对基材HRB400钢筋，Cr合金钢的自腐蚀电流密度明显降低，其极化电阻显著增大，Cr合金化的钢具有较小的电化学腐蚀速率。

(3) 周浸加速腐蚀72 h后，钢的锈层的主要成分为Fe_2O_3，Fe_3O_4，β-FeOOH和γ-FeOOH以及少量的α-FeOOH。HRB400钢筋以均匀腐蚀为主，Cr合金钢以局部腐蚀为主，Cr合金化的钢具有相对较小的均匀腐蚀速率。

参考文献

[1] Du Y L, Shi Z M. The state of art on corrosion and prevention of reinforced concrete [J]. J. Ournal Jilin Inst. Technol., 1998, 19(2): 1

[2] Sheng D J, Wu S X. Experimental study and analysis on the mechanical performance of corroded reinforcement concrete beams in atmospheric environment [J]. China Civil Eng. J., 2009, 42(8): 75

[3] Mahdi V, Mohammad S, Pouria G. Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments [J]. Cem. Concr. Compos., 2014, 48: 98

[4] Gameiro F, eBrito J, Correiada S D. Durability performance of structural concrete containing fine aggregates from waste generated

by marble quarrying industry [J]. Eng. Struct., 2014, 59: 654
[5] Wen X D, Tu J L, Gan W Z. Durability protection of the functionally graded structure concrete in the splash zone [J]. Constr. Build. Mater., 2013, 41: 246
[6] Antonios K, Michael F P, Ioannis I. Durability performance of self-compacting concrete [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 41: 320
[7] Moetaz M. El-Hawary, Ali A J. Durability assessment of epoxy modified concrete [J]. Constr. Build. Mater., 2010, 24(8): 1523
[8] Doug H R, John A B. Design for durability: The key to improving concrete sustainability [J]. Constr. Build. Mater., 2014, 67C: 422
[9] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36: 283
[10] Hao L, Zhang S, Dong J H, et al. Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere [J]. Corros. Sci., 2012, 58: 175
[11] Wang Z, Liu J, Wu L, et al. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 1
[12] Ricardo R, De Rojas. New developments in steel protection from corrosion [J]. Massachusetts Inst. Technol., 2001, 1: 55
[13] Kamimura T, Stratmann M. The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 429
[14] YB/T 4367-2014. 钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法 [S]. 北京: 冶金工业出版社, 2014
[15] Rocchini G. Evaluation of the electrochemical parameters by means of series expansion [J]. Corros. Sci., 1994, 36(8): 1347
[16] Evans U R. The Corrosion of Metals [M]. London: Edward Arnold, 1960
[17] Wang R, Luo S J, Liu M, et al. Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy [J]. Corros. Sci., 2014, 45: 270
[18] Srdjan N. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review [J]. Corros. Sci., 2007, 49(12): 4308
[19] Macdonald J R. Impedance spectroscopy [J]. Ann. Biomed. Eng., 1992, 20: 289
[20] Sobral A V C, Ristow Jr W, Azambujia D S, et al. Franco, potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1019
[21] Cheng X Q, Tian Y W, Li X G, et al. Corrosion behavior of nickel containing weathering steel in simulated marine atmospheric environment [J]. Mater. Corros., 2014, 65(8): 1033

